

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-240215
(43)Date of publication of application : 28.08.2002

(51)Int.CI.

B32B 27/32
B01D 69/12
B01D 71/26
B32B 5/32
C08J 9/36
H01M 2/16
// C08L 23:00

(21)Application number : 2001-046477

(71)Applicant : TONEN CHEM CORP

(22)Date of filing : 22.02.2001

(72)Inventor : KONO KOICHI
NOGATA TETSURO

(54) COMPOSITE FILM AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composite film usable as a separator of a very high quality in a field of a chemical battery like a lithium battery and usable as a filtering filter remarkably improved in a filtering speed or the like, having good wettability even in a field of a separation membrane, and a method for manufacturing the same.

SOLUTION: The composite film comprises a coating layer made of a porous material (B) of a functional polymer substance capable of being gelatinized on at least one surface of a polyolefin fine porous film (A) so that a mean particle size of the material (B) is larger than a maximum pore size of the porous film (A). The method for manufacturing the composite film comprises a step of coating the functional polymer substance solution on at least one surface of the polyolefin fine porous film (A), a step of phase separating the coating surface by contacting the coating surface with a poor solvent of the functional polymer substance, and a step of forming the coating layer made of the porous material (B) of the functional polymer substance by heating and drying the phase separated surface.

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チヤコト ⁷ (参考)
B 32 B 27/32		B 32 B 27/32	Z 4 D 0 0 6
B 01 D 69/12		B 01 D 69/12	4 F 0 7 4
71/26		71/26	4 F 1 0 0
B 32 B 5/32		B 32 B 5/32	5 H 0 2 1
C 08 J 9/36	C E S	C 08 J 9/36	C E S

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 7 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願2001-46477(P2001-46477)	(71)出願人	000221827 東燃化學株式会社 東京都港区海岸一丁目16番1号
(22)出願日	平成13年2月22日(2001.2.22)	(72)発明者	河野 公一 埼玉県朝霞市三原3-29-10-404
		(73)発明者	野方 駿郎 神奈川県川崎市川崎区本町2-13-11 ダ イアバレス801
		(74)代理人	弁理士 河備 錠二 100106598
			最終頁に統く

(54)【発明の名称】複合膜およびその製造方法

(57)【要約】(修正有)

【課題】リチウム電池のような化学電池の分野では、非常に高品質のセパレーターとして使用でき、さらに分離膜の分野でも、濡れ性が良く、濾過速度などが著しく改善された濾過フィルターとして使用することのできる複合膜およびその製造方法の提供。

【解決手段】ポリオレフィン微多孔膜(A)の少なくとも1面にゲル化可能な機能性高分子物質の多孔質体(B)からなる被覆層を形成してなる複合膜において、多孔質体(B)の平均孔径がポリオレフィン微多孔膜(A)の最大孔径よりも大きいことを特徴とする複合膜、およびポリオレフィン微多孔膜(A)の少なくとも1面に機能性高分子物質溶液を塗布する工程と、該塗布面を該機能性高分子物質の乾燥剤に接触させることにより相分離させる工程と、該相分離した面を加熱、乾燥させることにより機能性高分子物質の多孔質体(B)からなる被覆層を形成させる工程とからなることを特徴とする複合膜の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン微多孔膜（A）の少なくとも1面にゲル化可能な機能性高分子物質の多孔質体（B）からなる被覆層を形成してなる複合膜において、多孔質体（B）の平均孔径がポリオレフィン微多孔膜（A）の最大孔径よりも大きいことを特徴とする複合膜。

【請求項2】 横厚がポリオレフィン微多孔膜（A）の1.01倍～10倍で、かつ透気度がポリオレフィン微多孔膜（A）の1.01倍～10倍であることを特徴とする請求項1記載の複合膜。

【請求項3】 ポリオレフィン微多孔膜（A）の少なくとも1面上に機能性高分子物質溶液を塗布する工程と、該塗布面を該機能性高分子物質の質溶剤に接触させることにより相分離させる工程と、該相分離した面を加熱、乾燥させることにより機能性高分子物質（B）からなる被覆層を形成させる工程とからなることを特徴とする請求項1又は2に記載の複合膜の製造方法。

【請求項4】 ポリオレフィン微多孔膜（A）の少なくとも1面上に機能性高分子物質をその良溶剤と質溶剤との混合物に溶解した溶液を滴布する工程と、該滴布面から良溶剤を選択的に蒸発飛散させることにより相分離させる工程と、該相分離した面に残留する質溶剤を除去することにより機能性高分子物質（B）からなる被覆層を形成させる工程とからなることを特徴とする請求項1又は2に記載の複合膜の製造方法。

【請求項5】 ポリオレフィン微多孔膜（A）の少なくとも1面上に機能性高分子物質溶液を塗布する工程と、該塗布面を冷却させることにより相分離させる工程と、該相分離した面を加熱、乾燥させることにより機能性高分子物質（B）からなる被覆層を形成させる工程とからなることを特徴とする請求項1又は2に記載の複合膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、複合膜およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、リチウム電池のような化学電池の分野では、電池構成工程における電解液注入性、あるいは繰り返し充放電における構成部材間のズレ、すきま等による不都合がなく、界面抵抗も低減できる非常に高品质のセパレータとして使用でき、さらに分離膜の分野でも、分離対象となる溶液との濡れ性が良く、そのため滲過速度などを著しく改善された滲過フィルターとして使用することのできる複合膜およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、様々な多孔膜が開発されており、フィルター、電解膜、非水溶媒型電池のセパレータとして使用されている。特に、リチウム二次電池、リチウムイオン電池の分野では、反応性の高い活物質を使用して

いるために、電池あるいは使用機器においては、各種の安全装置が設けられ、外部回路の短絡、過充電等により電池の発熱、発火、あるいは破裂事故等を防止するための一つの手段として、正極と負極を分離するセパレータにおいても、用いられているポリエチレン、ポリプロピレン製の微多孔性膜の孔が、異常時の発熱によって閉塞され、セパレータを通じた電池反応を停止する機能とともに、高溫になってもセパレータとしての形状を維持し、正極物質と負極物質が直接反応する危険な事態を防止する機能を有することが要求されている。さらに、現在、広く用いられている延伸によって製造した微多孔性のセパレータは、高溫での膜形状維持特性が低く、高溫での膜形状維持特性が大きなセパレータが求められている。

【0003】 一方、分離膜の分野でも、ポリオレフィン微多孔膜は、その特性である微細孔構造を活かし、從来からガス分離、液体分離、固液分離などの分離膜として使われてきたが、近年の分離操作で重要な視されるようになってきた耐溶剤性、耐薬品性等の要求される用途においては、分離機能を維持したままで十分な耐性を示せない面があり、分離膜としてのポリオレフィン微多孔膜の性能を改良すべく要請が高まっていた。

【0004】 こうした従来のポリオレフィン微多孔膜のもう一つ問題点を解消するために、これまで種々の試みがなされ、その1つとして、ポリオレフィン微多孔膜を基材としてその上に他の樹脂層を積層して複合膜にする検討もなされたが、いずれも強度や機能性の面に十分に目的を達成したものとはいえない。

【0005】 例えは、特開平7-22014号では、低湿度の耐衝撃性が高く、高溫での膜形状維持性を有するセパレータとして、超高分子量ポリエチレンからなる多孔膜と、外層がポリエチレンで、中芯がポリエチレンより融点が20°C以上高い樹脂からなる多層の織維を含有する不織布から用いた高溫膜形状維持特性が大きなセパレータが提案されているが、求められている機能の面、例えば高溫での特性や安全性の面で、十分とはいえない。また、特開平9-161756号では、延伸處理によってフィブリル化した多孔性のフッ素樹脂フィルムの一方の面に、超高分子量ポリエチレンまたは高密度ポリエチレンからなる多孔性膜を積層し、他方の面に高密度ポリエチレン多孔性膜を設けたセパレータが提案されているが、上記の場合と同様に十分な特性のものとはいえない。

【0006】 こうした状況下、近年では、ポリオレフィン微多孔膜のもう電池用セパレータとしての性能や分離膜としての性能を拡充、向上させるために、ポリオレフィン微多孔膜の上に他の機能性高分子物質からなる多孔質被覆層を形成した複合膜およびその製造方法の開発が切望されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、リチウム電池のような化学蓄電池の分野では、電池構成工場における電解液注入性、あるいは繰り返し充放電における電池部材間のズレ、すきま等による不適合がなく、界面抵抗も低減できる非常に高品質のセバーラーとして使用でき、さらに、分離膜の分野でも、分離対象となる薬液との濡れ性が良好く、そのため濡透速度などが著しく改善された濡透フィルターとして使用することのできる複合膜およびその製造方法を提供することにある。

100081

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために既観研究を重ねた結果、ボリオレフィン微多孔膜の少なくとも一面にゲル化可能な機能性高分子物質の多孔質体からなる複合膜を形成してなる複合膜において、多孔質体の平均孔径を特徴とする範囲に調整したところ、従来にない高品質電池セパレータとしても分離膜としても利用できる複合膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

100091

ポリオレフィン微多孔膜（A）の少なくとも1面にケ化可能な機能性高分子物質の多孔質体（B）からなる複層を形成してなる複合膜において、多孔質体（B）平均孔径がポリオレフィン微多孔膜（A）の最大孔よりも大きいことを特徴とする複合膜が提供される。

[0010]

の発明において、膜厚がポリオレフィン微多孔膜（A）の1.01倍～10倍で、かつ透気度がポリオレフィン微多孔膜（A）の1.01倍～10倍であることを特徴とする複合膜が提供される。

10011

リオレイン微孔膜（A）の少なくとも1面上に機能性高分子物質溶液を塗布する工程と、該塗布面を該機能性高分子物質の薬剤に接触させることにより相分離させる工程と、該相分離した面を加熱、乾燥させることにより機能性高分子物質の多孔質体（B）からなる被覆層を

形成させる

2の発明に記載の複合膜の製造方法が提供される。

【0012】また、本発明の第4の発明によれば、ボリマー層と多孔膜（A）の少なくとも1面に導電性高分子物質をその良溶剤と資溶剤との混合物に溶解した溶液を塗布する工程と、該塗布面から良溶剤を選択的に蒸発飛散させることにより相分離させる工程と、該相分離して表面に残る資溶剤を除去することにより機械性能分子物質の多孔質体（B）からなる被覆層を形成させると共に、該工程からなる第1又は第2の発明に記載の複合膜の製造方法が提供される。

10013

【0010】うちに、本発明の第3の発明によれば、アリオレフィン微多孔膜（A）の少なくとも1面に機能性高分子物質溶液を塗布する工程と、該塗布面を冷却させることにより相分離させる工程と、該相分離した面を加

熱、乾燥させることにより機能性高分子物質の多孔質体（B）からなる被覆層を形成させることを特徴とする第1又は第2の発明に記載の複合膜の製造方法が提供される。

【0014】本発明は、上述したように複合膜およびその製造方法に関するものであるが、その好ましい態様としては、以下に示すものも包含される。

(1) ポリオレフィン微多孔膜(A)に用いられるポリオレフィンが、重量平均分子量 1×10^6 ～ 15×10^6 であることを特徴とする請求項1又は2に記載の複合膜。

(2) ポリオレフィン微多孔膜(A)に用いられるポリオレフィン又はポリオレフィン組成物の重量平均分子量/数平均分子量(M_w/M_n)が5~300であることを特徴とする共聚合膜。

(3) ポリオレフィン微多孔膜(A)に用いられるポリオレフィン又はポリオレフィン組成物に使用されるポリオレフィンが、ポリプロピレン又はポリエチレンであることを特徴とする前記複合膜。

(4) ポリオレフィン微多孔膜（A）に用いられるポリオレフィンが、重量平均分子量50万以上のポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物である前記複合膜。
 (5) ポリオレフィン微多孔膜（A）に用いられる重量平

均分子量50万以上のポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物が、重量平均分子量50万以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量1万以上50万未満の高密度ポリエチレンからなる組成物であることを特徴とする前記複合樹脂。

(6) ポリオレフィン微多孔膜（A）に用いられる重量平均分子量50万以上のポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物が、重量平均分子量50万以上の高密度分子量エチレンと重量平均分子量1万以上50万未満の高密度ポリエチレンとシャットダウン機能を付与するポリオレフィンとからなり、一方、該シャットダウン機能を付与するポリオレフィンが、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、分子量1000～4000の低分子量ポリエチレン又はシングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン- α -オレフィン共重合体の中から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前記複合膜。

(7) ポリオレフィン繊維多孔膜（A）の透気度が 800 秒 $/100\text{ c c}$ 以下であることを特徴とする前記複合膜。
 (8) ポリオレフィン繊維多孔膜（A）の引張強度が、8.0 MPa 以上で、突刺強度が 3000 mN/2.5 μm 以上であることを特徴とする前記複合膜。

(9)多孔質体（B）を構成する機能性高分子物質が、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン又はこれらポリマーのモノマーを其重合したものであることを特徴とする前記複合膜。

(10) 多孔質体（B）の最大孔径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることと特徴とする前記複合膜。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の複合膜およびその製造方法について詳細に説明する。

【0016】1. ポリオレフィン微多孔膜（A）

本発明の複合膜の基材として用いられるポリオレフィン微多孔膜は、特に限定されるものではなく、公知のものならば、いかなる材質の、いかなる製法によるものであってもよい。ポリオレフィン微多孔膜に使用されるポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペニン、1-ヘキセンなどを重合した活性性の単独重合体または共重合体が挙げられる。その際、これらの単独重合体または共重合体は、單独で使用することができるが、2種以上のものを配合して用いてもよい。

【0017】これらの中では、微多孔の形成性および機械的強度の観点などから、高分子量ポリエチレン、特に重量平均分子量が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$ となるものを含有し、重量平均分子量/数平均分子量 (M_w/M_n) が $5 \sim 30$ の高密度の超高分子量ポリエチレンが好ましい。このようなポリエチレンは、単体または組成物のいずれであってもかまわない。

【0018】ここで、2種以上のポリオレフィンを配合する好ましい態様としては、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量 1×10^5 以上の 5×10^5 未満の高密度ポリエチレンとからなる組成物がある。その際、該組成物中に、さらに、シャットダウン機能を付与することのできる第3のポリオレフィン成分として、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、分子量 $10000 \sim 4000$ の低分子量ポリエチレン又はシングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン-α-オレフィン共重合体のうちから選ばれる少なくとも1種のポリオレフィンを配合してもよい。

【0019】また、ポリオレフィン微多孔膜の製造方法は、限定されるものではないが、例えば、重量平均分子量が $5 \times 10^6 \sim 2 \times 10^7$ 、重量平均分子量/数平均分子量が $1 \sim 5$ のポリオレフィン $5 \sim 10$ 重量%と、溶剤 $95 \sim 50$ 重量%からなる溶液を調整し、該溶液をダイヤリ押出し、冷却してゲル状組成物を形成し、該ゲル状組成物をポリオレフィンの融点+ 10°C 以下の温度で延伸し、かかる後に残存溶剤を除去することにより製造したポリオレフィン微多孔膜を使用することが好ましい。

【0020】本発明に用いるポリオレフィン微多孔膜としては、通常、空孔率が $30 \sim 95\%$ 、膜厚 $2\text{ }\mu\text{m}$ での透気度が $2000\text{cc}/100\text{cm}^2\text{min}$ 以下、好ましくは $800\text{cc}/100\text{cm}^2\text{min}$ 以下、平均貫通孔径が $0.005 \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、引張破断強度が 8 MPa 以上、好ましくは 10 MPa 以上、突刺強度が 3000mN 以上、好まし

くは 5500mN 以上の機械的性を有する微多孔膜が望ましい。

【0021】なお、ポリオレフィン微多孔膜の厚さは、適宜選択されるが、通常、 $0.1 \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 25\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。厚さが $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満では、膜の機械的強度不足から実用に供する事が難しく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、実効抵抗が大きくなり過ぎて好ましくない。

【0022】2. 多孔質体（B）

本発明の複合膜の被覆層として用いられる、ゲル化可能な機能性高分子物質の多孔質体（B）は、特に限定されるものではなく、公知のものならば、いかなる材質の、いかなる製法によるものであってもよい。

【0023】多孔質体を構成する機能性高分子物質としては、種々の公知の樹脂が挙げられるが、例えば、本発明の複合膜をリチウム電池等の電池用セバレータに利用する場合は、電解液に対して親和性を有すると同時に電解液や電池反応に対しても安定である必要があるが、しかも、ポリオレフィン微多孔膜の透過抵抗に比べて低い透過抵抗である必要があるため、ポリエーテル、ポリエスチル、ポリアミン、ポリスルフィドの他に、ポリカーボネート、ポリアクリルニトリル、ポリ塩化ビニルなどが好適である。その際、これらは直鎖状ポリマー単独でもよいし、モノマー-やオリゴマー-やブレボリマーの状態で加熱などの方法で後重合させて架橋体としてもよい。

【0024】これらの機能性ポリマーの中では、電池用セバレータや分離膜としての性質、機械的強度などの観点から、ポリカーボネート、ポリアクリルニトリル、ポリエーテル（ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン）などが特に好ましい。

【0025】ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも片方の表面に、上記機能性高分子物質の多孔質体からなる被覆層を形成させる方法としては、特に制限されないが、分離膜の製法に一般的に用いられる相分離法、抽出法、延伸法、荷電粒子照射法などを利用することができるが、その形成過程でポリオレフィン微多孔膜に損傷を与えたり、その形成によりポリオレフィン微多孔膜の特性を阻害することは好ましくない。そこで、ポリオレフィンの触点を越えるような温度に晒すことなく、化学劣化や放射線劣化を伴なわぬ、ポリオレフィン微多孔膜の機械的特性や物質透過特性を損なわない方法として、例えば、以下の（a）～（c）に示すような高分子物質の多孔化方法が選択的に利用できる。すなわち、

【0026】（a）ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも片方の表面に良溶剤に溶解した高分子物質を塗布し、該溶剤に接触させることにより相分離した後、乾燥することにより多孔性高分子物質で少なくとも表面を被覆された複合膜を製造する方法。

7

(b) ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも片方の表面に良溶剤と貧溶剤の混合溶剤に溶解した高分子物質を塗布し、良溶剤が選択的に蒸発飛散することにより相分離した後、残留下る溶剤を除去することにより多孔性高分子物質で少なくとも表面を被覆された複合膜を製造する方法。

(c) ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも片方の表面に良溶剤に溶解した高分子物質を塗布し、冷却することにより相分離した後、乾燥することにより多孔性高分子物質で少なくとも表面を被覆された複合膜を製造する方法。

【0027】その際、(a)～(c)における高分子物質の用途は、通常、慣用の流延または塗布方法、例えば、ロールコーラー、エアナイフコーラー、ブレードコーダー、ロッドコーラー、ペニートーラー、コンマコータ、グラビアコータ、シルクスクリーンコーラー、ダイコーター、マイクログラビアコーター法などにより行われる。

【0028】なお、塗布液中の高分子物質の含有量は、塗布方法および形成すべき薄膜の厚みによって適宜調整されるが、通常、1～10重量%である。また、上記塗布液の溶剤としては、次に示すように、機械性ポリマーの材料に応じて適宜選択される。

【0029】例えば、ポリフッ化ビニリデンの場合、良溶剤としては、シクロヘキサン、γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート、ジメチルセタミド、N-メチルピリドン、ジエチルスルホキシド等が挙げられ、一方、貧溶剤としては、ベンゼン、メチルイソブチルケトン、メチルホルムアミド等が挙げられる。また、ポリアクリルニトリルの場合、良溶剤としては、フェニレンジアミン、N-ホルムルヘキサメチルアミン、N-ニトロソビペリジン、無水マレイン酸、無水酢酸、γ-ブチロラクトン、ジオキサン、エチレンオキサレート、エチレンカーボネート、2-オキサリドン、1-メチル-2-ビリドン、1-カプロラクタム、ジメチルホルムアミド、2-メチル-β-シアノエチルホルムアミド、シアノ酢酸、ジメチルセタミド、N-N-ジメチル-α、α-トリフルオロアセタミド、ヒドロアセトニトリル、クロロアセトニトリル、マロニトリル、スマロニトリル、ビス(2-シアノエチル)エーテル、ビス(4-シアノブチル)スルホン、1,3,3,5-テトラシアノベンタン、ニトロメタン/水(9/4/6)(重量部/重量部)、1,1,1-トリクロロ-3-ニトロ-2-ブロバン、3-ニトロフェノール、メチルジオシアネット、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、2-ヒドロキシカルボメチルスルホン、ジメチルホスファイト、p-フェノールスルホン酸等が挙げられ、一方、貧溶剤としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、ジエチルエーテル、メチルエチルケトン等のケトン類、1,6-ヘキサンジ

10

アミン、蝶酸プロピル、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルオキサミド、アセトニトリル、アクリロニトリル、1-ヒドロキシプロピオンニトリル、メチルオジシアネット、ヘキサメチレンジオシアネット、1-ニトロフェノール、ジエチルスルホキシド、ジエチルスルホン、3,4-ジメチルスルホン等が挙げられる。さらに、ポリオキシエチレン場合、良溶剤としては、ベンゼン、クロロホルム、メタノール、エタノール等のアルコール類、シクロヘキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル等が挙げられ、一方、貧溶剤としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル等のエーテル類、ジオキサン等が挙げられる。

【0030】また、塗布により得られた塗膜は、通常、熟処理により乾燥されるが、該熟処理温度は、60～90℃の範囲であり、熟処理時間は、1～10分の範囲であることが好ましい。

【0031】このようにしてポリオレフィン微多孔膜の少なくとも一方の面に形成される、多孔質体からなる被覆層の厚みは、ポリオレフィン微多孔膜の孔径や空孔率によっても異なるが、通常、0.001～50μmである。被覆層の厚みが0.001μmよりも少ないと、欠陥の発生を避けることが困難となり、一方、50μmを超えると、物質透過抵抗が無視できなくなるので望ましくない。

【0032】本発明の複合膜の最も特徴とするところは、多孔質体(B)の平均孔径がポリオレフィン微多孔膜(A)の最大孔径よりも大きくなければならないという点にある。本発明では、この要件は技術的に重要な意義をもち、この要件を満たすと、物質透過抵抗の大きな増大をきたすことなく複合膜に所要の機能を賦与することが可能となるのにに対し、この要件を満たさなければ、物質透過抵抗が大きくなり目的を達成することができない。ところで、被覆層を構成する多孔質体の最大孔径は、通常、0.1μm以上、好ましくは1μm以上である。

【0033】3. 複合膜

以上のようにして得られた複合膜は、ポリオレフィン微多孔膜(A)の少なくとも片面に機械性高分子物質の多孔質体(B)からなる被覆層を具備することにより、ポリオレフィン微多孔膜自体の特性を維持したまま、その問題点が是正されるため、ニッケル-水素電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-亜鉛電池、第-亜鉛電池、リチウム2次電池、リチウムポリマー2次電池などのような2次電池の分野では、電池構成部材における電解液注入性、あるいは繰り返し充放電における構成部材間のズレ、すきま等による不都合がなく、界面抵抗も低減できる非常に高品質のセパレータとして使用できるばかりでなく、さらには、分離膜の分野でも、分離対象となる液滴との濡れ性が良く、そのため離過速度などが著

30

40

50

しく改善された透過フィルターとしても有効に使用することのできる。

【0034】なお、本発明の複合膜の構造は、使用用途、対象等によって幾分異なるが、通常は、基材として用いられるポリオレフィン微多孔膜の1.01～1.0倍、好ましくは、1.05～5倍であることが望ましく、一方、その透気度も、ポリオレフィン微多孔膜の1.01～1.0倍、好ましくは、1.05～5倍であることが望ましい。

【0035】

【実施例】以下に、実施例に基づき本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例、比較例における測定は下記方法に従った。

【0036】【1. 多孔体の平均孔径】 試験片となる被覆層の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で500倍の倍率で観察し、無作為に10箇所の空隙の間隔を測定し、それらの平均値を求めた後、その数値を平均孔径とした。

【0037】【2. 透気度】 JIS P 8117に準拠して測定した。(単位: sec/100cc)

【0038】実施例1～4

ポリエチレン微多孔膜(東燃化学(株)社製、膜厚2.3.5μm、平均孔径0.03μm、最大孔径0.05μm、空孔率38%、透気度878sec/100cc)をガラス板に貼り付け、室温にてコントロールコーターを用いて、ポリフッ化ビニリデン(興羽化学工業(株)社製、商品名: KFポリマー#1300)の10重量%アセトン溶液を7.5μmの厚さに塗布した後、室温にて風乾してから、80℃のエアーオーブンで乾燥した。得られた複合膜上に形成されたポリフッ化ビニリデン被覆層を5000倍の走査型電子顕微鏡(SEM)で観測したところ、多孔性構造は確認されなかつた。また、得られた複合膜の膜厚は3.3.5μmがあつたが、透気度は測定不能であり、有効な透通性は認められなかつた。

* メチルビロリドン溶液を下記の表1に記載したとおりの条件で塗布した後、室温にてエタノールに浸漬し、次いで室温にて風乾してから、80℃のエアーオーブンで乾燥した。得られた複合膜上に形成されたポリフッ化ビニリデン被覆層を5000倍の走査型電子顕微鏡(SEM)で観測したところ、図1に示すように、ロッド状のエッジが連結した数m単位の空隙からなる疊み多孔性構造であることが確認できた。さらに、得られた複合膜の膜厚、被覆層の平均孔径、および複合膜の透気度を測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。

【0039】比較例1

ポリエチレン微多孔膜(東燃化学(株)社製、膜厚2.3.5μm、平均孔径0.03μm、最大孔径0.05μm、空孔率38%、透気度878sec/100cc)をガラス板に貼り付け、室温にてコントロールコーターを用いて、ポリフッ化ビニリデン(興羽化学工業(株)社製、商品名: KFポリマー#1300)の10重量%アセトン溶液を7.5μmの厚さに塗布した後、室温にて風乾してから、80℃のエアーオーブンで乾燥した。得られた複合膜上に形成されたポリフッ化ビニリデン被覆層を5000倍の走査型電子顕微鏡(SEM)で観測したところ、多孔性構造は確認されなかつた。また、得られた複合膜の膜厚は3.3.5μmがあつたが、透気度は測定不能であり、有効な透通性は認められなかつた。

【0040】

【表1】

(株)社製、商品名: KFポリマー#1120)のN-*

	PVDF溶浴	塗布厚さ μm	膜厚 μm	平均孔径 μm	透気度 cc/m ² /日
実施例1	2倍希釈	1.0	25.4	4	950
実施例2	原液	2.5	27.6	2.5	1393
実施例3	原液	7.5	32.3	2.5	1434
実施例4	原液	17.5	42.0	2.5	1666

【0041】上記表1に示すように、実施例1～4で得られた本発明の複合膜では、被覆層の平均孔径がポリエチレン微多孔膜の最大孔径よりも大きく、その結果、透気度がポリエチレン微多孔膜の透気度の1.08～1.9倍に抑えられているのにに対し、比較例では、塗布層に実質的に人が観測されず、透通性が妨げられている。このことから、本発明の複合膜によれば、透通性を大きく妨げることなく、機能性を赋予できることが容易に判る。

【0042】

【発明の効果】 本発明によれば、ポリオレフィン微多孔膜の少なくとも1面にゲル化可能な機能性高分子物質の多孔質体からなる被覆層を形成してなる複合膜におい

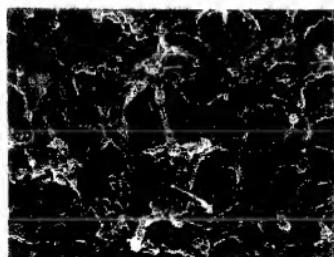
て、多孔質体の平均孔径をポリオレフィン微多孔膜の最大孔径よりも大きくなるように調整することにより、リチウム電池のような化学電池の分野では、電池構成工程における電解液注入性、あるいは繰り返し充放電における構成部材間のズレ、すきま等による不都合がなく、界面抵抗も低減できる非常に高品質のセバーベータとして使用でき、さらに分離膜の分野でも、分離対象となる薬液との濡れ性が良く、そのため滲過速度などが著しく改善された滲過フィルターとして使用することのできる複合膜が得られ、その工業的価値は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の複合膜上に形成されたポリフッ化ビニリデン被覆層を5000倍の走査型電子顕微鏡(SEM)

M) で撮影した写真である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク (参考)
H 01 M 2/16		H 01 M 2/16	P
// C 08 L 23:00		C 08 L 23:00	
F ターム (参考) 4D006 GA41 HA41 JN02C MA03			
MB09 MC22 MC22X MC23			
XA03 XA45 XA64 PA01 PB17			
4F074 AA36 AA49 AA78 CB32 CB37			
CB47 CC29Y DA03 DA14			
DA20 DA43 DA49 DA54			
4F100 AK01B AK03A AK04 AK19			
BA02 BA25 DJ00A DJ00B			
EH46Z GB41 GB56 JD02			
JN10B			
5H021 BB01 BB12 BB13 CC04 CC08			
EE03 EE04 EE06 EE08 EE10			
HH00 HH03			